● 试验研究 Experimental Research ●
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.04.003

特邀论文

低碳低合金钢铸造过程中凝固曲线的分析及应用

万 杰[1],卢燕茹[2],陈 彪[1]
(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072;2. 密苏里科技大学 材料科学与工程学院,美国 密苏里州 罗拉 65401)

摘 要:数十年来,合金凝固热分析作为一种典型的金属凝固研究技术,被广泛应用到各类合金铸造的过程控制中,如评估合金成分,预测合金组织性能等。本文介绍了两种典型的凝固曲线分析方法:牛顿分析法和傅里叶分析法,用以进行材料凝固过程的热分析。并详细介绍了两种分析法中零曲线的计算方法,并描述了如何利用零曲线和凝固曲线的一次微分曲线计算材料凝固潜热和固相百分数等。最后,将两种方法的计算结果和商用热动力学模拟软件的模拟结果进行了对比。结果表明,傅里叶分析法与商用软件的计算结果更为接近,因此,其在工业化凝固热分析中具有更广泛的应用前景。

关键词:凝固曲线分析;牛顿分析法;傅里叶分析法;零曲线
中图分类号:TG244 文献标识码:A 文章编号:1000-8365(2022)04-0253-05

Analysis and Application of the Solidification Curves of a Low Carbon Low Alloy Steel in the Casting Process

WAN Jie[1], LU Yanru[2], CHEN Biao[1]
(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Missouri University of Science and Technology, Missouri Rolla 65401, USA)

Abstract: For decades, thermal analysis of alloy solidification, as a typical metal solidification research technique, has been widely used in the process control of various alloy casting, such as assessing alloy composition, predicting alloy properties, etc. This paper presents two typical methods of solidification curve analysis: Newtonian analysis and Fourier analysis for the thermal analysis of material solidification processes. The calculation of the zero curve in both methods is described in detail, and how to determine the solidification latent heat and the percent of solid phase using the zero curve and the first differential curve of the solidification curve is explained. Finally, the calculation results of the two methods are compared with the simulation results of commercial thermodynamic simulation software. The results show that the Fourier analysis method is closer to the calculation results of the commercial software, and therefore, it has a wider application prospect in the industrial solidification thermal analysis.

Key words: analysisof solidification curve; newtonian analysis; fourier analysis; zero curve

金属凝固行为的研究一直是材料科学研究的基础和热点问题,热分析法作为一类常用的金属凝固过程分析方法,以凝固理论为指导,通过测定和分析金属的凝固曲线,利用数据处理的方法来预测材料的理化性能[1-5]。尽管目前热分析已经发展成为一种比较成熟的技术,各类热分析仪也层出不穷[6],然而在实际冶金和铸造工业生产中,各类检验方法的应用存在着制样过程繁琐,仪器操作技术要求高,检测周期长,费用高等缺点,因此,寻求快速简单的凝固过程热分析方法对于实际应用来说非常必要。

传统铸造热分析包括冷却曲线分析和冷却曲线的一次微分曲线分析,利用这些方法可以定性的获得材料在凝固过程中的特征温度点、成分组成以及预测凝固组织等。随着计算机技术的不断发展和热力学理论的不断完善,计算机辅助热分析法也得到了进一步的应用。在这样的背景下,牛顿分析法和傅里叶分析法通过引入零曲线的概念[7-10],可以更加精确的定量的计算材料的物化性质。零曲线实际含义为:在假设不存在相变的前提下温度曲线的一次微分曲线。当温度高于液相线温度或低于固相线温度时,零曲线和凝固曲线的一次微分曲线重合;当温度

收稿日期:2022-02-28
基金项目:国家自然科学基金面上项目(52071269);重庆市自然科学基金杰出青年项目(cstc2021jcyj-jqX0032)
作者简介:万 杰(1992—),博士后.研究方向:激光增材制造轻金属及其复合材料.Email:wan@nwpu.edu.cn
通讯作者:陈 彪(1987—),教授.研究方向:轻合金及其复合材料.Email:chen@nwpu.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

处在凝固区间内，如何准确计算零曲线成为了关键。作者在前期研究中[11]，以一类典型的低碳低合金钢为例，通过分析凝固曲线确定了温度与固相百分数的关联性，进而建立了全新的材料高温力学性能研究方法。然而需要指出的是，该研究并未对所采用的傅里叶分析法进行可靠性论证。本文在前期工作的基础上，分别采用牛顿分析法和傅里叶分析法分析了凝固曲线，计算了温度与固相百分数的关系以及该材料的凝固潜热，并通过商用模拟软件对分析结果进行了验证。

1 实验与热分析方法

1.1 实验方法及材料

本实验采用的铸造方法为砂模铸造，砂模和铸件设计如图 1(a) 所示。为准确测量凝固过程中的温度变化，在砂模型腔内嵌了内径为 50 mm、厚度为 10 mm、长度为 80 mm 的隔热材料，以减缓此处的凝固速度。两支 S 型的热电偶内置于型腔中，用以采集材料的凝固曲线。其中一支热电偶位于型腔内隔热部分的中部，另一支位于同一横截面上离中心热电偶距离为 15 mm 处，如图 1(b)所示。温度采集频率为 2 Hz。详细的实验装置和浇铸过程可参考前期研究[11]。实验所采用的低碳低合金钢名义成分组成如表 1 所示。为增加计算结果的准确性，浇铸实验完成后采用电弧火花光谱仪和碳硫分析仪对铸件成分进行了检测，用于成分检测的样品取自于热电偶附近位置。

表 1 实验所用低碳低合金钢的名义成分 *w*/%
Tab.1 Nominal composition of the low carbon low alloy steel used for the experiments

Fe	C	Mn	S	P	Si	Al
Bal.	0.19~0.21	0.50~0.60	0.030~0.032	<0.02	0.30~0.40	~0.04

1.2 牛顿分析法

牛顿分析法基于牛顿冷却条件，其应用的前提条件是可以将被测试样当作一个完整独立的“质点”系统，整个系统内不存在温度梯度，且系统与环境的热交换可以用一个系数来描述，这个系数不随温度而改变[10]。在这个假设条件下，系统的热平衡方程可以表示为：

$$hA(T-T_0)=dQ/dt-MC_v dT/dt \tag{1}$$

式中，h 为系统和环境的热交换系数；A 为系统的表面积；T 为系统温度；T_0 为环境温度；Q 是凝固潜热；M 为系统质量；C_v 为比热容。假设在凝固过程中不存在相变，则凝固潜热 Q 为零，即 $dQ/dt=0$。则公式(1)可以改写为：

$$dT/dt=-hA(T-T0)/MCv=Z_N \tag{2}$$

公式(2)即为牛顿分析法中的零曲线方程。在实际计算零曲线时，通常在 dT/dt 曲线的基础上，在凝固区间内，采用线性或高次非线性关系去拟合得到。为简化计算，本文采用一次线性关系拟合凝固区间内的零曲线。根据(2)式，材料的凝固潜热可以通过下式得到：

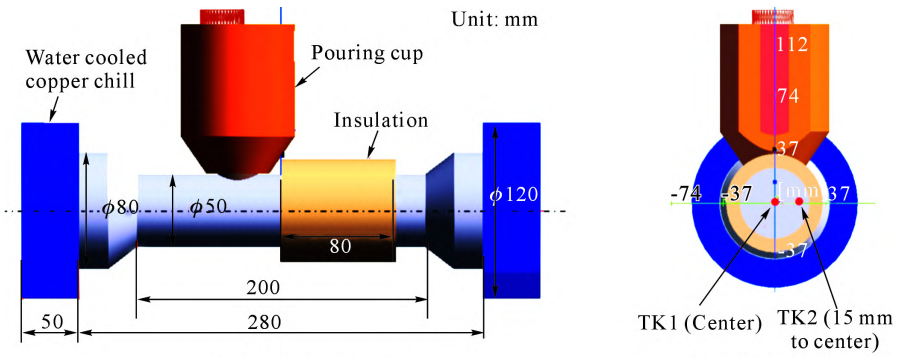
$$L=Q/M=C_v\int_{t_s}^{te}\left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{cc}-z_N\right]dt \tag{3}$$

式中，t_s 和 t_e 分别为凝固开始和结束的时间；$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{cc}$ 为实测凝固曲线的一次微分曲线（简称 CC 曲线）；Z_N 为采用一次线性关系构建的零曲线。材料比热 C_v 可以通过差示扫描量热法(DSC)或从材料数据库中得到。只要得到 Cv 值，则材料凝固潜热可以通过(3)式进行计算。在此基础上，材料固相百分数(f_S)与任意时间(t)的关系可以由下式计算得到：

$$f_S(t)=\frac{1}{L}\int_{t_s}^{t}C_v\left(\frac{\partial T}{\partial t}-z_F\right)(t)dt \tag{4}$$

1.3 傅里叶分析法

不同于牛顿分析法，傅里叶分析法考虑试样内的温度梯度[7-10, 12]。假设试样为圆柱形试样且试样的热交换是通过热传导来进行，对于试样中任意两点，



(a) 砂模和铸件示意图　　(b) 热电偶位置示意图

图 1 砂模、铸件、热电偶位置示意图[11]
Fig.1 Schematic showing the mold, casting and positions of the thermocouples[11]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

其傅里叶方程可以表示为[11]：

$$\frac{\partial T}{\partial t}=\alpha\nabla^2 T+\frac{1}{C_v}\frac{\partial Q}{\partial t} \tag{5}$$

式中，C_v 为比热容；α 为热扩散率。(5)式可以被改写为：

$$\frac{\partial Q}{\partial t}=C_v\left(\frac{\partial T}{\partial t}-z_F\right)\quad \text{with} z_F=\alpha\nabla^2 T \tag{6}$$

式中，z_F 为傅里叶零曲线。对于圆柱行试样，关于温度的拉普拉斯算子 $\nabla^2 T$ 可以通过以下方程计算：

$$\nabla^2 T=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial t}\right) \tag{7}$$

假设圆柱形试样中，任意两点 R_1 和 R_2 位置的温度分别文 T_1 和 T_2，则有：

$$\nabla^2 T=\frac{4(T_2-T_1)}{R_2^2-R_1^2} \tag{8}$$

计算零曲线，除了需要计算温度的拉普拉斯算子，还需要计算热扩散率 α。对于凝固区间以外的区域，$\frac{\partial Q}{\partial t}=0$，则根据(5)式，$\alpha$ 可以通过以下方程计算：

$$\alpha=\frac{\partial T/\partial t}{\nabla^2 T} \tag{9}$$

对于凝固区间内的部分，假设固相百分数和凝固时间成正比，即：

$$f_S=\frac{t-t_b}{t_e-t_b} \tag{10}$$

式中，t_b 和 t_e 分别为凝固开始和凝固结束的时间。同时假设 α 和固相百分数成正比，则在凝固区间内，α 和 C_v 可以分别通过以下方程计算得到：

$$\alpha_{(t)}=\alpha_b(1-f_S(t))+\alpha_e f_S(t) \tag{11}$$

$$C_V=C_{Vl}(1-f_S(t))+C_{VS}f_S(t) \tag{12}$$

式中，α_b 和 α_e 分别为凝固开始和结束时的热扩散率；C_{Vl} 和 C_{VS} 分别为材料液态和固态时的比热容。

则材料的凝固潜热和固相百分数可以通过以下方程计算得到：

$$L=\int_{t_b}^{t_e} C_V\left(\frac{\partial T}{\partial t}-z_F\right)(t)dt \tag{13}$$

$$f_S(t)=\frac{1}{L}\int_{t_b}^{t} C_v\left(\frac{\partial T}{\partial t}-z_F\right)(t)dt \tag{14}$$

2　结果和讨论

2.1　铸件和凝固曲线

凝固实验后所测得的材料成分如表 2 所示。落砂后冷却到室温的铸件隔热 / 测试部分如图 2 所示，其中箭头所示的小孔为热电偶拔出后留下的孔洞。如图可知，铸件成型良好，表面光洁度符合典型砂模铸造的特征。热电偶所采集的冷却曲线如图 3 所示，其中 Tc 曲线为中心热电偶 TK1 所采集的数据，Tw 为边缘热电偶 TK2 所采集的数据。

表2 实验所用低碳低合金钢的实测成分 w/%

Tab.2 Measured composition of the low carbon low alloy steel used for the experiments

Fe	C	Mn	S	P	Si	Al
Bal.	0.20	0.55	0.03	0.006	0.38	0.03

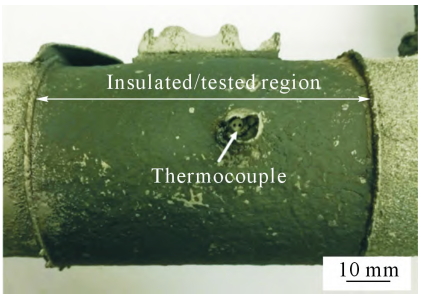


图 2　铸件隔热 / 测试部分细节图

Fig.2　Picture showing the insulated testedregion

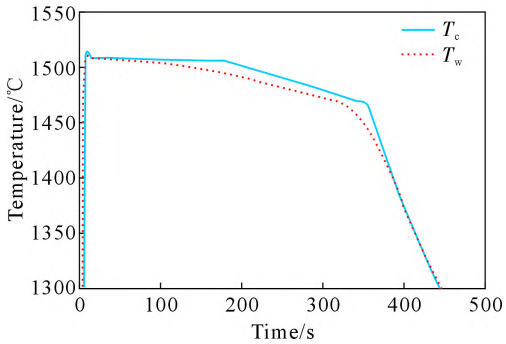


图 3　凝固过程中所采集的温度变化曲线

Fig.3　Cooling curves measured during the solidification

2.2　凝固曲线分析

浇铸过程中测得的凝固曲线分别采用牛顿分析法和傅里叶分析法进行分析，其结果分别如图 4 和图 5 所示. 其中 T_c 为中心热电偶所测得的凝固曲线，$T_{c'}$ 为凝固曲线一次微分曲线，Zcurve 为计算所得的零曲线。根据公式(3)和(13)，两种分析方法计算所得的凝固潜热分别为 192 071 J/kg 和 251 249 J/kg。根据商用软件 MAGMASOFT(5.3 版本)数据库，该材料的凝固潜热约为 256 000 J/kg，与傅里叶分析法

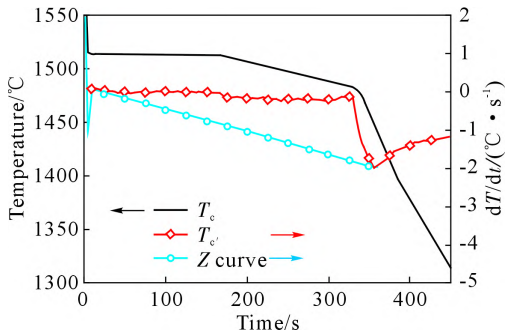


图 4　牛顿分析法结果

Fig.4　Results of the Newtonian analysis method

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

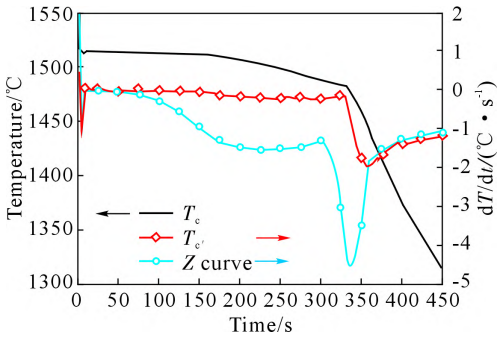


图 5 傅里叶分析法结果
Fig.5 Results of the Fourier analysis method

计算所得结果非常接近，因此可推断傅里叶分析法更为精确。此外，在相同实验条件下，本文中傅里叶分析法所得结果与前期研究一致性较高[11]，进一步证明了该方法对凝固过程分析的可靠性。

2.3 固相百分数计算结果对比分析

材料温度–固相百分数关系分别根据公式(4)和(14)计算所得。为评估两种方法计算结果的准确性，采用成熟的商用软件 MGMASOFT (5.3 版本)、FactSage(8.1 版本)和 JMatPro(10.0 版本)做对比分析。其中 MAGMASOFT 的固相百分数曲线来自于软件本身的数据库，其根源是软件开发者针对大量科学实验分析所得，即经验数据库。FactSage 的固相百分数曲线是利用其平衡凝固计算模块所得，其凝固模型为平衡凝固。而 JMatPro 采用的凝固模型为修正的 Scheil-Gulliver 模型在Scheil-Gulliver 模型的基础上同时考虑 C 元素在凝固过程中的快速扩散。不同分析方法计算所得的固相百分数–温度曲线对比如图 6 所示。总体来说，牛顿分析法计算所得的曲线与其他曲线的位置和形貌差异比较大；傅里叶分析法的结果位于 JMatPro 和 FactSage 结果之间，且三者差异较小；MAGMASOFT 和中间 3 条曲线总体走势相似，但位置上向低温方向偏移了大约 5 ℃。

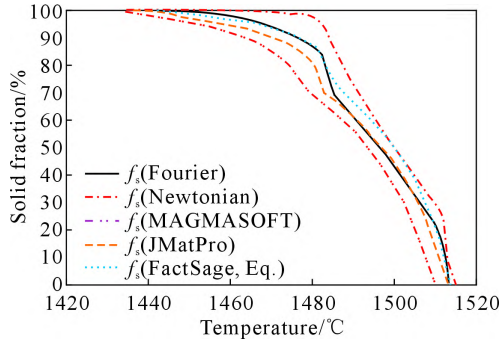


图 6 不同分析方法计算所得固相百分数–温度曲线对比
Fig.6 Comparison of the solid fraction-temperature curve obtained from different methods

从以上分析和实验结果来看，虽然牛顿法和傅里叶法预测的温度–固相百分数关系总体走向均和模拟结果相似，但牛顿分析法与模拟结果相差较大，其原因可能是：牛顿分析法假设整个试样的热梯度为零，且体系和外界传热是通过热对流来进行的，这就使得计算依赖于凝固过程中不断变化的热传导系数。为简化计算，通常会将这个热传导系数设置为一个常数。且在实际工作中，牛顿法中凝固过程零曲线的确定常常依靠假设进行拟合，本项目中为简化计算，从而采用了一次线性关系进行拟合。此类拟合尚无理论依据支撑，因此造成了计算结果的偏差。而傅里叶法考虑了试样内部的温度梯度，其假设更符合实际情况。此外，就凝固过程来说，砂模铸造合金凝固过程中由于温度较高，小尺寸溶质原子在固相中的扩散并不可以完全忽略[13]，因此其凝固模型应该介于平衡凝固和 Scheil 凝固之间，故而傅里叶法计算结果介于 JMatPro 和 FactSage 的结果之间也更为合理。

3 结论

文中介绍了两种常用的金属凝固过程热分析方法：牛顿分析法和傅里叶分析法。相比于傅里叶分析法，牛顿分析法只需要一支热电偶，实际操作和计算均相对简单，因此容易从实验室分析推广到生产现场。然而牛顿分析法没有考虑试样内实际温度梯度，且凝固区间内零曲线的确定仅仅依靠假设，因此容易造成分析结果的偏差。傅里叶分析法需要两支热电偶，考虑了试样内的实际温度梯度，其固相百分数计算结果介于平衡凝固和 Scheil 凝固之间，更符合铸造过程中金属凝固的实际情况，因此傅里叶分析法在实际应用中更有前景。

参考文献：

[1] 周婷嫣. 金属凝固过程中的热分析技术及其应用[D]. 上海：上海大学，2004.

[2] BACKERUS L, PFEIFER H U . Structure development in some tool steels during the solidification process [J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1972, 1(4):159-165.

[3] GOJIC M, SUCESKA M, RAJIC M. Thermal analysis of low alloy Cr-Mo steel [J]. Journal of Thermal and Calorimetry, 2004, 75: 947-956.

[4] DHINDAW B K, ANTONSSON T, TINOCO J, et al. Characterization of the peritectic reaction in medium-alloy steel through microsegregation and heat-transformation studies [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35A: 2869-2879.

[5] STEFANESCU D M. Thermal analysis-theory and applications in metalcasting[J]. International Journal of Metalcasting, 2015, 9(1):

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

7-22.

[6] 周婷嫣,周尚祥,华勤,等. 热分析技术的新发展[J]. 铸造技术, 2003, 11(6): 482-484.

[7] EMADI D, WHITING L V, DJURDJEVIC M, et al. Comparison of newtonian and fourier thermal analysis techniques for calculation of latent heat and solid fraction of aluminum alloys [J]. Metalurgija-Journal of Metallurgy, 2004, 10(2): 91-106

[8] DIOSZEGI A, HATTEL J. Inverse thermal analysis method to study solidification in cast iron[J]. International Journal of Cast Metals Research, 2004, 17(5): 311-318.

[9] FRAS E, KAPTURKIEWICZ W, BURBIELKO A, et al. A new concept in thermal analysis of castings[J]. American Foundry Society, 1993, 101: 505-511.

[10] BARLOW J O, STEFANESCU D M. Computer-aided cooling curve analysis revisited[J]. American Foundry Society, 1997, 105: 349-354..

[11] LU Y, BARTLETT L, O'MALLEY R, et al. Method to investigate mechanical behavior of steel casting near solidus temperature[J]. Steel Research International, 2021, 92(8): 210007.

[12] KIERKUS W T, SOKOLOWSKI J H. A new method of determining baseline equations [J]. American Foundry Society, 1999, 107: 161-167.

[13] Jernkontoret, A guide to the solidification of steels[M]. Stockholm: Ljungberg Tryckeri AB, 1977.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net